

4/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts.
reserv.

013825155

WPI Acc No: 2001-309367/200133

XRAM Acc No: C01-095765

XRPX Acc No: N01-221392

Anisotropic magnetic powder comprises production involves
forming a specified hydride from a matrix phase, forming a mixture,
desorbing and forming a finely ground microstructure using a reverse
phase conversion

Patent Assignee: AICHI STEEL WORKS LTD (AICI); AICHI STEEL CORP (AICI)

Inventor: HONKURA Y; MISHIMA C

Number of Countries: 004 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19950835	A1	20010510	DE 1050835	A	19991021	200133 B
GB 2357089	A	20010613	GB 9924528	A	19991015	200141 N
CN 1293435	A	20010502	CN 99123355	A	19991018	200148 N
GB 2357089	B	20011017	GB 9924528	A	19991015	200169 N
US 6444052	B1	20020903	US 99417134	A	19991013	200266 N

Priority Applications (No Type Date): DE 1050835 A 19991021; GB 9924528 A
19991015; CN 99123355 A 19991018; US 99417134 A 19991013

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19950835	A1	20	C22C-038/00		
GB 2357089	A		C22C-038/00		
CN 1293435	A		H01F-001/06		
GB 2357089	B		C22C-038/00		
US 6444052	B1		H01F-001/055		

Abstract (Basic): DE 19950835 A1

NOVELTY - Anisotropic magnetic powder based on a RFeB alloy is made
by forming R₂Fe₁₄BH_x (x=atomic ratio of H), from R₂Fe₁₄B matrix phase
at below 600 degrees C; forming a mixture of RH₂, Fe and Fe₂B from
R₂Fe₁₄BH_x, in which additional Fe₂B phases have good agreement with
original crystallographic orientation; desorbing and forming finely
ground microstructure from RFeB phase using reverse phase conversion.

THIS PAGE IS BLANK

USE - In the manufacture of magnets.

ADVANTAGE - The powder has high coercive strength.

pp; 20 DwgNo 0/4

Title Terms: ANISOTROPE; MAGNETIC; POWDER; COMPRISE; PRODUCE; FORMING;
SPECIFIED; HYDRIDE; MATRIX; PHASE; FORMING; MIXTURE; DESORB; FORMING;
FINE; GROUND; MICROSTRUCTURE; REVERSE; PHASE; CONVERT

Derwent Class: L03; M22; M27; P53; V02

International Patent Class (Main): C22C-038/00; H01F-001/055; H01F-001/06

International Patent Class (Additional): B22F-001/00; B22F-009/00;

H01F-001/053; H01F-001/057; H01F-001/08; H01F-007/02; H01F-041/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-B02A1; L03-B02A5; M22-H01; M22-H03G; M27-A;

M27-A00B; M27-A00X; M27-A01; M27-A01B; M27-A01X

Manual Codes (EPI/S-X): V02-A01A1; V02-A01A9

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2005 Dialog, a Thomson business

THIS PAGE IS BLANK

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 50 835 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 22 C 38/00
H 01 F 7/02
H 01 F 1/053
H 01 F 1/08

21 Aktenzeichen: 199 50 835.6
22 Anmeldetag: 21. 10. 1999
43 Offenlegungstag: 10. 5. 2001

DE 199 50 835 A 1

71 Anmelder:
Aichi Steel Corp., Tokai, Aichi, JP

74 Vertreter:
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

72 Erfinder:
Honkura, Yoshinobu, Tokai, Aichi, JP; Mishima,
Chisato, Tokai, Aichi, JP

55 Entgegenhaltungen:
EP 5 46 799 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Herstellungsverfahren für ein anisotropes Seltenerdsmagnetpulver

57 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren bereitzustellen, durch das sich mit einem einfachen Herstellungsablauf ein Magnet aus einer anisotropen Legierung auf NdFeB-Basis herstellen läßt, der ein hohes Anisotropieverhältnis und eine hohe Koerzitivkraft aufweist.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem ersten Hydrierungsvorgang, einem zweiten Hydrierungsvorgang und einem Desorptionsvorgang besteht.

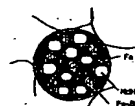
Bei dem ersten Hydrierungsvorgang wird bei einer niedrigen Temperatur ein Hydrid erzeugt, das bei der Phasenumwandlung benötigten Wasserstoff vorab speichert. Danach läuft der zweite Hydrierungsvorgang bei einer erhöhten Temperatur gleichmäßig unter einer moderaten Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung ab und wird aus dem Hydrid ein Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B erzeugt, wobei sich außerdem eine gute Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase ergibt. Bei dem sich anschließenden Desorptionsvorgang wird unter guter Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase eine feinkörnige Mikrostruktur aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ mit einem bezogen auf die kristallographische Orientierung hohen Grad an Ausrichtung erzeugt. Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ergibt sich durch eine Rekombination des Gemischs während der ...

PHASENUMWANDLUNG

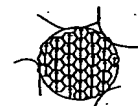


(1) Korn der Mutterlegierung

UMGEKEHRTPHASENUMWANDLUNG



(2) Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B



(3) Rekombinierte Mikrostruktur

DE 199 50 835 A 1

Die Erfindung bezieht auf ein Herstellungsverfahren für ein anisotropes Seltenerdmetallpulver.

Ein Seltenerdmetallmagnet, der vorwiegend aus einem Seltenerdmetall, Bor und Eisen besteht, findet aufgrund seiner hervorragenden magnetischen Eigenschaften wie etwa Koerzitivkraft und Remanenz weite Verbreitung.

Seltenerdmetallpulver, die gute magnetische Eigenschaften aufweisen, können durch Hydrierung bei einer erhöhten Temperatur von 750°C–950°C hergestellt werden, wobei in dem Seltenerdmetall als Ausgangsmaterial durch Wasserstoffabsorption eine Phasenumwandlung und durch eine sich anschließende Wasserstoffdesorption eine Umkehrphasenumwandlung induziert werden.

Allgemein ausgedrückt lassen sich die magnetischen Eigenschaften anhand der Koerzitivkraft, der Remanenz und dem maximalen Energieprodukt beurteilen. Die Koerzitivkraft hängt von der Korngröße der Magnetlegierungsmikrostruktur ab. Eine feine Korngröße kann die Koerzitivkraft verbessern. Die Remanenz hängt dagegen von der Ausrichtung der kristallographischen Kornorientierung ab. Ein hohes Maß an Ausrichtung erhöht die Remanenz. Eine Verbesserung sowohl der Koerzitivkraft als auch der Remanenz ergibt ein hohes maximales Energieprodukt.

Die Erfinder definieren dabei die Anisotropie als ein Anisotropieverhältnis B_r/B_s von mehr als 0,8, wobei mit B_s die Sättigungsinduktivität, die gleich 16 kG ist, und mit B_r die Remanenz gemeint ist. Ein B_r/B_s -Verhältnis von eins zeigt perfekte Anisotropie. Ein Verhältnis von 0,5 zeigt ideale Isotropie. Ein tatsächlicher Magnet weist ein mittleres Verhältnis zwischen 0,5 und 1,0 auf. Bei mehr als 0,8 wird der Magnet als anisotroper Magnet definiert. Bei weniger als 0,6 wird er als isotroper Magnet definiert. Bei 0,6 bis 0,8 wird er ein schwach anisotroper Magnet genannt. Daneben erfordert die praktische Anwendung, daß Magneten eine Koerzitivkraft von mehr als 9 kOe aufweisen.

Herstellungsverfahren zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von Magneten sind in den folgenden Patentschriften offenbart.

In der japanischen Auslegeschrift (Kokoku) Nr. 7-110965 ist ein Herstellungsverfahren offenbart, das durch eine Wasserstoffwärmebehandlung gekennzeichnet ist, die eine Hydrierung und eine sich anschließende Desorption umfaßt. Nach dieser Patentschrift wird das Ausgangsmaterial durch einen Vorgang hergestellt, bei dem eine Legierung auf RFeB-Basis geschmolzen, zu einem Gußblock gegossen, zu Pulver zerkleinert und zu einem Block gesintert oder gepreßt wird. Dann wird unter einem hohen Wasserstoffdruck eine große Menge an Wasserstoff in dem Block gespeichert. Nach einer Erwärmung auf eine Temperatur von 600°C bis 1000°C erfolgt eine Hydrierungsreaktion, die von einer Phasenumwandlung einer einzigen $R_2Fe_{14}B$ -Phase zu einem Gemisch aus RH_2 , Fe und Fe_2B begleitet wird. Anschließend erfolgt eine Desorptionsreaktion zur Erzeugung einer Rekombinationsphase, die von einer Umkehrumwandlung begleitet wird.

Dabei besteht jedoch insofern ein Nachteil, als eine inhomogene Phase auftritt, die mit feinen Körnern und groben Körnern durchmischt ist, da die Phasenumwandlung nur in einem Teilbereich stattfindet. Diese inhomogene Phase ruft zu hohen Einbußen an Koerzitivkraft hervor, als daß der Magnet praktische Verwendung finden könnte. Darüber hinaus ist es nicht zufriedenstellend, daß dieses Herstellungsverfahren zu einem Anisotropieverhältnis von höchstens 0,7 führt.

In der japanischen Auslegeschrift (Kokoku) Nr. 7-68561 ist eine verbesserte Wasserstoffwärmebehandlung offenbart, bei der zunächst ein Gußblock aus einer NdFeB-Legierung erzeugt wird, dann ein von einer Phasenumwandlung begleiteter Hydrierungsvorgang erfolgt, bei dem bei einer Temperatur auf 500°C bis 1000°C unter einem Wasserstoffdruck von mehr als 10 Torr (1,0 Torr = $1,3 \times 10^2$ Pa) erwärmt wird, und dann ein von einer Umkehrphasenumwandlung begleiteter Desorptionsvorgang erfolgt, bei dem bei derselben Temperatur unter Vakuum von weniger als 10^{-1} Torr erwärmt wird.

Dieses Herstellungsverfahren erzeugt eine fein rekristallisierte Mikrostruktur, die aufgrund der Phasenumwandlung und der sich anschließenden Umkehrphasenumwandlung eine hohe Koerzitivkraft ergibt. Allerdings wird ein Magnetpulver erhalten, das ein schlechtes Anisotropieverhältnis von höchstens 0,67 aufweist. Das bedeutet, daß sich mit der von der Phasenumwandlung und der sich anschließenden Umkehrphasenumwandlung begleiteten Wasserstoffwärmebehandlung kein anisotropes Magnetpulver mit einem hohen Anisotropieverhältnis von mehr als 0,80 herstellen läßt.

Die in der Patentschrift Nr. 7-68561 angegebenen Erfinder haben im Laufe ihrer Arbeit weitere Fortschritte erzielt und es gelang ihnen, ein hervorragendes anisotropes Magnetpulver mit einem höheren Anisotropieverhältnis zu erzielen und mehrere fortgeschrittene Herstellungsverfahren zu erfinden.

Am Anfang stehen die japanischen Offenlegungsschriften Nr. 3-129703 (1991) und Nr. 4-133407 (1992). In diesen Schriften ist offenbart, daß wenn eine Legierung auf NdFeB-Basis, die eine große Menge des Elements Kobalt (Co) und geringfügig zusätzliche Elemente wie Gallium (Ga), Zirkonium (Zr), Titan (Ti), Vanadium (V) usw. enthält, der obengenannten Wasserstoffwärmebehandlung unterzogen wird, ein Anisotropieverhältnis von bis zu 0,75 erhalten werden kann. Demnach ergibt sich eine Verbesserung des Anisotropieverhältnisses, wobei jedoch ein erheblicher Nachteil darin besteht, daß die große Menge des Elements Co in Hinblick auf das Magnetpulver hohe Kosten mit sich bringt, da das Element Co sehr teuer ist.

Dieses Kostenproblem versuchen die japanischen Offenlegungsschriften Nr. 3-129702 (1991) und Nr. 4-133406 (1992) zu lösen. In diesen Schriften ist offenbart, daß wenn Legierungen auf NdFeB-Basis, die geringfügig zusätzliche Elemente wie Ga, Zr, Ti, V ohne das Element Co enthalten, der obengenannten Wasserstoffwärmebehandlung unterzogen werden, das Anisotropieverhältnis kaum eine Verbesserung zeigt. Die Verbesserung der Anisotropie ist unzureichend, da sich ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,68 ergibt.

Wenn die obengenannte Wasserstoffwärmebehandlung bei der Massenfertigung Anwendung findet, besteht ferner eine entscheidende Hürde darin, die Temperatur der Wasserstoffreaktion zu steuern, da die durch die exotherme oder endotherme Reaktion erzeugte Wärmemenge proportional zu dem Produktionsvolumen ist. Eine Abweichung der Heiztemperatur vom Optimum verschlechtert die Anisotropie von Magnetpulvern erheblich. Um bei der Massenfertigung die der exothermen oder endothermen Reaktion zuzuschreibende Verschlechterung der Anisotropie zu verhindern, meldeten dieselben Erfinder die folgenden fünf Erfindungen an. Die japanischen Offenlegungsschriften Nr. 3-146608 (1991) und Nr. 4-17604 (1992) offenbaren zunächst ein Massenfertigungsverfahren, bei dem eine Legierung auf RFeB-Basis oder eine Legierung auf RFeCoB-Basis zusammen mit einem Wärmespeichermaterial in die Kammer gegeben wird. Bei diesem Verfahren ergibt sich jedoch nur ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,69, was weit unter dem gewünschten

Anisotropieverhältnis von mehr als 0,80 liegt. Somit erfüllt dieses Verfahren nicht das Erfordernis zur Verbesserung der Anisotropie einer RFeB-Legierung.

Die später angemeldete japanische Offenlegungsschrift Nr. 5-163509 (1993) offenbart ein weiter fortgeschrittenes Verfahren, bei der Gußblöcke auf Basis von RFeB oder RFeCoB homogenisiert und zu Pulver mit gleichmäßiger Teilchengröße zerkleinert werden. Dieses Verfahren ergibt jedoch ebenfalls nur ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,74, was bedeutet, daß sich nur eine geringe Verbesserung der Anisotropie einstellt.

Darüber hinaus ist in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 5-163510 (1993) ein weiter fortgeschrittenes Verfahren offenbart, bei der Gußblöcke auf Basis von RFeB oder RFeCoB der Wasserstoffwärmebehandlung in einem röhrenförmigen Vakuumofen unterzogen werden. Auch dieses Verfahren ergibt ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,74, was nicht zufriedenstellend ist.

In der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 6-302412 (1994) ist eine andere Technik offenbart, bei der der Wasserstoffdruck während der Wasserstoffwärmebehandlung von RFeB- oder RFeCoB-Gußblöcken steigt und sinkt. Durch dieses Verfahren ergibt sich jedoch nur ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,76. Auch dieses Verfahren ist nicht ausreichend.

Es ist offensichtlich, daß die obengenannten Druckschriften kein Herstellungsverfahren offenbaren, mit dem sich eine ausreichend hohe Anisotropie erzielen läßt. Von daher meldeten die Erfinder eine aufwendigere Technik an, die in der Offenlegungsschrift Nr. 8-288113 (1996) beschrieben ist, wonach bei RFeB- oder RFeCoB-Gußblöcken die obengenannte Wasserstoffwärmebehandlung durchgeführt wird und anschließend eine ähnliche Wasserstoffwärmebehandlung wiederholt wird, die eine Hydrierung unter einem Wasserstoffdruck von 1 Torr bis 760 Torr ($1,0 \text{ Torr} = 1,3 \times 10^2 \text{ Pa}$) bei einer niedrigen Temperatur von weniger als 500°C und anschließend eine Desorption unter Vakuum bei einer Temperatur von 500°C bis 1000°C umfaßt. Durch diese Technik wird aufgrund einer Zunahme von inneren Spannungen oder intergranularem Riß einer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase sowie einer R-reichen Phase oder B-reichen Phase, die spröde gemacht werden, die Anisotropie verbessert. Dieses Verfahren führt zu einem Anisotropieverhältnis von bis zu 0,84, womit das gewünschte Anisotropieverhältnis von mehr als 0,80 überschritten wird. Jedoch benötigt dieses Verfahren aufgrund der zweimaligen Wasserstoffwärmebehandlung eine zu lange Verarbeitungszeit. Mit anderen Worten ist dieses Verfahren zu aufwendig, um eine Massenfertigung durchzuführen.

In der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 10-041113 (1998) ist ein weiteres aufwendiges Verfahren offenbart, bei dem RFeCoB-Gußblöcke auf halbem Weg der Wasserstoffwärmebehandlung, nachdem Wasserstoff durch Argongas ersetzt wurde, rasch abgekühlt und danach wieder unter einer Wasserstoffatmosphäre erwärmt werden, damit eine Wasserstoffabsorption erfolgt, auf die eine Wasserstoffdesorption folgt. Dieses Verfahren ist durch die Ausbildung einer $\text{R}(\text{FeCoM})_2$ -Phase gekennzeichnet, wobei sich jedoch nur ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,69 erzielen läßt, weswegen auch dieses Verfahren nicht ausreichend ist.

In der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 10-259459 (1998) ist ein noch aufwendigeres Verfahren offenbart, bei dem bei RFeCoNiB-Gußblöcken nach der Wasserstoffwärmebehandlung durch eine Gußtechnik und die Abkühlgeschwindigkeit die Matrixphase und die Ausscheidungsphase aufwendig entlang von Korngrenzen gesteuert werden. Dieses Verfahren ergibt ein Anisotropieverhältnis von höchstens 0,80. Jedoch ist dieses Verfahren zu schwierig, um mit der herkömmlichen Gußtechnik eine Massenfertigung durchzuführen.

Kürzlich stellten die angesprochenen Erfinder fest, daß die Hinzugabe von etwa 0,1 Atom-% Magnesium (Mg) eine beachtliche Wirkung auf die Anisotropie von durch die Wasserstoffwärmebehandlung hergestelltem Magnetpulver hat. Dies ist in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 10-256014 (1998) offenbart. Da das Element Mg jedoch einen Schmelzpunkt von 650°C und einen Siedepunkt von 1120°C aufweist, läßt sich seine Hinzugabemenge nur schwer mit hoher Genauigkeit steuern.

Obwohl sich zusammengefaßt sagen läßt, daß die in der Druckschrift Nr. 7-68561 genannten Erfinder in Hinblick auf eine hohe Anisotropie Fortschritte erzielt haben, gelang es ihnen nicht, ein hervorragendes anisotropes Magnetpulver auf RFeB-Basis ohne Hinzugabe des Elements Co und mittels unkomplizierter Herstellungsverfahren zu erzeugen, die eine Massenfertigung ermöglichen. Mit anderen Worten ist nach diesem Stand der Technik die Hinzugabe des Elements Co notwendig oder sind aufwendige Herstellungstechniken notwendig, was zu übermäßig teuren Magnetpulvern führt.

Von anderen Erfindern wurden sechs Patentanmeldungen eingereicht, die als japanische Offenlegungsschriften Nr. 6-128610 (1994), Nr. 7-54003 (1995), Nr. 7-76708 (1995), Nr. 7-76754 (1995), Nr. 7-278615 (1995) und Nr. 9-165601 (1997) veröffentlicht wurden und die Herstellungsverfahren zur Erzielung eines Anisotropieverhältnisses von bis zu 0,83 offenbaren. Demnach werden RFeB- oder RFeCoB-Gußblöcke zerkleinert und dann auf eine Temperatur von mehr als 750°C erwärmt, worauf bei einer Temperatur von 750°C bis 900°C ein Halten unter einem Wasserstoffdruck von 10 Pa bis 1000 Pa folgt, um ein aus NdH_2 , Fe und FeB_2 bestehendes disproportioniertes Gemisch zu erzeugen. Gleichzeitig bleibt die nicht disproportionierte Phase der ursprünglichen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrix in Form von fein dispergierten Kristalliten zurück, die die ursprüngliche Kristallorientierung beibehalten und in Hinblick auf die rekombinierte $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase zur Wiederherstellung der ursprünglichen Kristallorientierung dienen. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine geeignete Menge nicht disproportionierter Phase, die unter Übergangseffekten ausgebildet wird, was die Massenfertigung sehr schwierig gestaltet. In der Tat gelang es bislang nicht, eine kommerzielle Fertigung aufzubauen, bei der dieses Verfahren Anwendung findet. Darüber hinaus wird betont, daß die Hinzugabe von Co und Ga von wesentlicher Bedeutung ist, um die nicht disproportionierte Phase auszubilden, was bei diesem Herstellungsverfahren insofern einen Nachteil mit sich zieht, als eine große Menge an Co zu hohen Kosten führt.

In J. alloys and Compounds 231 (1995) 51 findet sich eine Besprechung einer Untersuchung über die durch die Wasserstoffwärmebehandlung erzeugte Anisotropie, die von einem der in der Druckschrift Nr. 7-68561 angegebenen Erfinder verfaßt wurde. Darin wird berichtet, daß die Wasserstoffwärmebehandlung durch einen HDDR-Vorgang (Hydrierung, Zerfall, Desorption und Rekombination) gekennzeichnet ist, bei dem die ursprüngliche NdFeB -Matrix durch Hydrierung in ein Gemisch aus NdH_2 , Fe und FeB_2 zerfällt und eine sich anschließende Desorption eine Rekombination des Gemischs unter Wiederherstellung einer Submikron-Mikrostruktur der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase hervorruft. Der bei der ternären NdFeB -Legierung angewendete HDDR-Vorgang verbessert aufgrund der Ausbildung der feinen Mikrostruktur

die Koerzitivkraft, wobei jedoch nur ein isotroper Magnet erzeugt wird. Allerdings ergibt ein Austausch von Fe mit Co bei der ternären NdFeB-Legierung und die Hinzugabe von bestimmten Elementen wie etwa Zr, Ga oder Hafnium (Hf) eine beachtliche Wirkung, wonach durch den HDDR-Vorgang ein anisotroper Magnet erzeugt wird. Dabei wird betont, daß die Hinzugabe des Elements Co wesentlich ist, um die hohe Anisotropie der NdFeB-Legierung zu erreichen. Die obige Meinung zum HDDR-Vorgang ist auf diesem Gebiet eine Ansicht, die hohes Ansehen genießt.

Aus der vorstehenden Diskussion ergibt sich als wichtigster Punkt, daß bei einer NdFeB-Legierung eine hohe Hinzugabe des Elements Co notwendig ist, was zu hohen Kosten führt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren bereitzustellen, durch das sich ohne Hinzugabe des Elements Co auf Basis einer RFeB-Legierung ein anisotroper Magnet herstellen läßt.

Im Rahmen intensiver Untersuchungen bezüglich der Wasserstoffwärmebehandlung ergab sich, daß durch die folgende Wasserstoffwärmebehandlung bei einer Legierung auf NdFeB-Basis ohne Hinzugabe des Elements Co ein hohes Maß an Anisotropie erzielt werden kann.

Zunächst wird als Ausgangsmaterial ein Gußblock, der aus einer Legierung auf NdFeB-Basis hergestellt wurde, bei niedriger Temperatur einer ersten Hydrierung unterzogen. Die Legierung auf NdFeB-Basis absorbiert unter einem hohen Wasserstoffdruck unterhalb einer Temperatur von 600°C Wasserstoff, so daß sie zu einem Hydrid aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ wird, das genügend Wasserstoff speichert, um die Disproportionierungsreaktion zu induzieren bzw. auszulösen. Dann wird das Hydrid bei einer erhöhten Temperatur einer zweiten Hydrierung unterzogen. Bei diesem Vorgang wird das Hydrid zur Disproportionierungsreaktion unter einem geeigneten Wasserstoffdruck, der nach dem Verbrauch des gespeicherten Wasserstoffs den für die Disproportionierungsreaktion benötigten Wasserstoff zuführt, auf eine Temperatur von 760°C bis 860°C erwärmt. Als Folge davon läuft unter einer geeigneten Reaktions- bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit gleichmäßig eine Phasenumwandlung ab, bei der ein Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B erzeugt wird, wobei die Fe_2B -Phase derart ausgebildet wird, daß sie die ursprüngliche kristallographische Orientierung aufweist. (In Fig. 1 ist die Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase sowie der ursprünglichen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase dargestellt.)

Danach erfolgt zur Rekombination des Gemischs der Desorptionsvorgang, um NdFeB mit einer Submikron-Korngröße von etwa 0,3 µm auszubilden. Bei einer ersten Desorptionsstufe verläuft die Umkehrphasenumwandlung so gleichmäßig wie möglich, indem der Wasserstoffdruck so hoch gehalten wird, wie die Desorptionsreaktion aufrechterhalten werden kann. Die rekombinierte $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase wächst, indem sie in Übereinstimmung mit der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase ihre kristallographische Orientierung beibehält. Es ist zu beachten, daß die Legierung wieder zu dem Hydrid aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ wird, da in der Legierung noch eine große Menge an Wasserstoff vorhanden ist. (In Fig. 1 ist die Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase sowie der rekombinierten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase dargestellt.) Anschließend wird der Wasserstoff unter einem hohen Vakuum vollständig aus der Legierung desorbiert.

Die rekombinierte $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase weist in Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung einen hohen Grad an Ausrichtung mit der kristallographischen Komorientierung auf, so daß dem Magnet eine hohe Anisotropie verliehen wird. Gleichzeitig weist die Phase eine feine und gleichmäßig gekörnte Mikrostruktur auf, was eine hohe Koerzitivkraft ergibt.

Bei der erfindungsgemäßen Wasserstoffbehandlung ist keine Hinzugabe des Elements Co erforderlich. Außerdem ist sie zur Massenfertigung geeignet, da kein Übergangseffekt Anwendung findet, der einen Rest an NdFeB-Phase zuläßt.

Durch die Erfindung wird erstmals eine fortgeschrittene Wasserstoffwärmebehandlung offenbart, durch die sich aus einer Legierung auf NdFeB-Basis ohne Hinzugabe des Elements Co ein anisotropes Magnetpulver herstellen läßt.

Das anisotrope Magnetpulver weist hervorragende magnetische Eigenschaften auf und kann zur Herstellung eines anisotropen in gebundener Form vorliegenden Magneten verwendet werden.

Das vorliegende Herstellungsverfahren zur Herstellung des anisotropen Magnetpulvers setzt sich aus der ersten Hydrierung bei einer niedrigen Temperatur und der zweiten Hydrierung bei einer erhöhten Temperatur und einer sich anschließenden Wasserstoffdesorption zusammen.

Die Legierung auf RFeB-Basis besteht neben unvermeidbaren Verunreinigungen vorwiegend aus einem Yttrium (Y) einschließenden Seltenerd-Element sowie Eisen (Fe) und Bor (B) mit unvermeidbaren Verunreinigungen. Dabei stellt R ein oder mehr Seltenerd-Elemente dar, die aus der Gruppe Y, Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Lutetium (Lu) ausgewählt sind. Aufgrund seiner geringen Kosten und seines Potentials, als Legierung überragende magnetische Eigenschaften zu ergeben, ist es wünschenswert, als R-Element Nd zu wählen.

Zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften wird in die Legierung auf RFeB-Basis vorzugsweise 0,01–1,0 Atom-% Ga oder 0,01–0,6 Atom-% Niob (Nb) hinzugegeben. Die Hinzugabe von 0,01–1,0 Atom-% Ga verbessert die Koerzitivkraft des anisotropen Magnetpulvers. Bei weniger als 0,01 Atom-% Ga wird jedoch die Koerzitivkraft nicht verbessert, und mehr als 1,0 Atom-% Ga führen zu einer Senkung der Koerzitivkraft. Die Hinzugabe von 0,01–0,6 Atom-% Nb hat eine große Wirkung auf das Reaktions- bzw. Umsetzungsverhältnis bei der Phasenumwandlung oder der Umkehrphasenumwandlung. Weniger als 0,01 Atom-% haben jedoch eine geringe oder keine Wirkung auf das Reaktionsverhältnis, und mehr als 0,6 Atom-% Nb führen zu einer Senkung der Koerzitivkraft.

Vorzugsweise sollten ein oder mehr aus Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W, Pb ausgewählte Übergangsmetalle mit einer Hinzugabemenge von insgesamt 0,001 Atom-% bis 5,0 Atom-% hinzugegeben werden.

Die Hinzugabe dieser Elemente kann die Koerzitivkraft und das magnetische Streckungsverhältnis verbessern. Jedoch hat die Hinzugabe von weniger als 0,001 Atom-% wenig oder keine Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften und führt die Hinzugabe von mehr als 5,0 Atom-% infolge des Auftretens unerwünschter Ausscheidungsphasen zu einer Senkung der Koerzitivkraft.

Zu der Legierung auf RFeB-Basis können außerdem 0,001–20 Atom-% des Elements Co hinzugegeben werden. Durch die Hinzugabe des Elements Co wird die Curie-Temperatur der Legierung erhöht, um so bei erhöhten Temperaturen die magnetischen Eigenschaften zu verbessern. Eine Hinzugabe von weniger als 0,001 Atom-% Co hat jedoch eine

geringe oder keine Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften, und die Hinzugabe von mehr als 20 Atom-% Co führt zu einer Senkung der Remanenz, so daß sich die magnetischen Eigenschaften verschlechtern.

Die Legierung auf RFeB-Basis weist eine Matrixphase aus einer intermetallischen $R_2Fe_{14}B$ -Verbindung auf.

Die bevorzugte Zusammensetzung der Legierung auf RFeB-Basis weist 12–15 Atom-% R, 5,5–8 Atom-% B sowie als Rest Fe mit unvermeidbaren Verunreinigungen auf. Weniger als 12 Atom-% R führen infolge des Auftretens einer Fe-Phase zu einer Senkung der Koerzitivkraft (iHc), und mehr als 15 Atom-% R führen infolge einer Verringerung der $R_2Fe_{14}B$ -Phase zu einer Senkung der Remanenz (Br). Weniger als 5,5 Atom-% B führen infolge des Auftretens einer weichmagnetischen R_2Fe_{17} -Phase zu einer Senkung der Koerzitivkraft (iHc), und mehr als 15 Atom-% B führen infolge einer Verringerung der $R_2Fe_{14}B$ -Phase zu einer Senkung der Remanenz (Br).

Das Ausgangsmaterial wird erfindungsgemäß mittels herkömmlicher Verfahren als Gußblock oder Pulver angefertigt. Dabei werden die vorgeschriebene Mengen an gereinigten Seltenerdelementen, Eisen und Bor zusammen in einem Hochfrequenzofen oder einem Schmelzofen geschmolzen und dann zu einer Gußform gegossen, worauf eine Zerkleinerung zu Pulver folgt. Es ist wünschenswert, daß die Ausgangsmaterialien homogenisiert werden, um bei den Gußblöcken die Einmischung von Legierungselementen zu vermindern.

Die erste Hydrierung erzeugt aus der Legierung auf RFeB-Basis ein Hydrid ($Nd_2Fe_{14}BH_x$), indem das Ausgangsmaterial in dem Ofen bei einer Temperatur von weniger als 600°C unter einem hohen Wasserstoffdruck gehalten wird.

Durch die erste Hydrierung wird in der Legierung eine große Menge an Wasserstoff gespeichert und die Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung bei der sich anschließenden Hydrierung gesteuert. Dabei ist mit dem Index x die stöchiometrischen Verhältnisse des Wasserstoffs in dem Hydrid gemeint. Der Wert x nimmt proportional mit dem Wasserstoffdruck zu und erreicht den Sättigungswert erst nach einer langen Haltezeit in dem Ofen.

Die Legierung auf RFeB-Basis sollte vorzugsweise für 1 bis 3 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von mehr als 0,3 atm (3×10^4 Pa) gehalten werden. Ein Wasserstoffdruck von weniger als 0,3 atm ist nicht wünschenswert, da die Hydrierungsreaktion, durch die Hydrid ($Nd_2Fe_{14}BH_x$) erzeugt wird, nur unzureichend abläuft oder eine zu lange Haltezeit erfordert. Wünschenswert ist ein Wasserstoffdruck von 0,3–1,0 atm (3×10^4 – $1,0 \times 10^5$ Pa), bei dem die Hydrierungsreaktion vollständig abläuft. Ein Wasserstoffdruck von mehr als 1,0 atm ist nicht wünschenswert, wohl aber akzeptabel. Es kann dabei nicht nur Wasserstoffgas, sondern als Wasserstoffatmosphäre auch ein Gasgemisch mit Wasserstoff und Inertgas wie etwa Argon verwendet werden. Mit dem Wasserstoffdruck des Gasgemischs ist der Partialdruck von Wasserstoff gemeint. Eine Temperatur von mehr als 600°C ist nicht wünschenswert, da sich die magnetischen Eigenschaften verschlechtern, weil in einem Teilabschnitt die Phasenumwandlung auftreten kann.

Das bei der ersten Hydrierung erzeugte Hydrid aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ weist die gleiche kristallographische Orientierung wie die ursprüngliche kristallographische Orientierung der Matrixphase aus $R_2Fe_{14}B$ auf.

Die zweite Hydrierung erzeugt durch die Phasenumwandlung, bei der das Hydrid aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ bei einer Temperatur von mehr als 600°C unter einem Wasserstoffdruck von 0,2–0,6 atm (2×10^4 – 6×10^4 Pa) erwärmt wird, eine disproportionierte Mischung aus NdH_2 , Fe und Fe_2B . Bei diesem Vorgang wird die Fe_2B -Phase derart ausgebildet, daß sie die ursprüngliche kristallographische Orientierung aufweist.

Bei diesem Vorgang, bei dem das behandelte Ausgangsmaterial das Hydrid ist, verbraucht die Phasenumwandlung den in der Legierung gespeicherten Wasserstoff, wobei der Wasserstoffbedarf von dem außerhalb befindlichen Wasserstoffgas gedeckt wird. Die Phasenumwandlung läuft bei diesem geringen Wasserstoffdruck bis zur Beendigung mit moderater Geschwindigkeit ab, wodurch ein gleichmäßiges Gemisch aus drei Phasen erzeugt wird, das die Fe_2B -Phase mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung umfaßt. Dabei ist die Phasenumwandlung als die Disproportionierungsreaktion definiert, bei der sich ein Hydrid aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ unterstützt von dem außen befindlichen Wasserstoffgas zu einem Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B ändert.

Bei der zweiten Hydrierung wird ein Hydrid aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ in den Ofen gesetzt, der zuvor auf die Phasenumwandlungstemperatur erwärmt worden ist. Die bevorzugte Bedingung für die zweite Hydrierung ist, den Wasserstoffdruck innerhalb von 0,2–0,6 atm (2×10^4 – 6×10^4 Pa) und die Temperatur innerhalb von 760°C bis 860°C zu halten. Der Grund dafür ist, daß ein Wasserstoffdruck von 0,2–0,6 atm die mit moderater Geschwindigkeit ablaufende Phasenumwandlung induzieren kann. Bei einem Wasserstoffdruck von weniger als 0,2 atm (2×10^4 Pa) treten Hydridreste aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ auf, die eine erhebliche Senkung der Koerzitivkraft bewirken. Wasserstoffdrücke von mehr als 0,6 atm (6×10^4 Pa) zwingen dagegen die Phasenumwandlung, mit hoher Geschwindigkeit abzulaufen, so daß die Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase sowie des ursprünglichen Hydrids aus $Nd_2Fe_{14}BH_x$ gestört wird. Folglich führt dies zu einer deutlichen Senkung des Anisotropieverhältnisses. Mit einer Behandlungstemperatur von weniger als 760°C wird eine zwar perfekte, aber inhomogen verlaufende Phasenumwandlung unter Ausbildung eines inhomogenen Gemischs induziert, das eine Senkung der Koerzitivkraft verursacht. Bei einer Temperatur von mehr als 860°C findet ein Wachstum der Korngröße statt, was zu einer Senkung der Koerzitivkraft führt.

Es ist zu beachten, daß dadurch, daß die Phasenumwandlungsreaktion exotherm ist, Schwierigkeiten bezüglich der Anwendung der Wasserstoffwärmebehandlung bei einer Massenfertigung auftreten. Der Reaktionsverlauf wird von einer Wärmeerzeugung begleitet, durch die die Temperatur des Ausgangsmaterials erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Darüber hinaus verringert sich der Wasserstoffdruck, da das außen befindliche Wasserstoffgas durch die Reaktion absorbiert wird. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern, wird daher ein spezieller Ofen benötigt, wie er etwa in der japanischen Offenlegungsschrift (Kokai) Nr. 9-251912 offenbart ist, um eine korrekte Steuerung der Temperatur und des Wasserstoffdrucks zu gewährleisten.

Da die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung, wie vorstehend erwähnt ist, als proportional zu der Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung und des Wasserstoffs angesehen wird, läßt sich die erstere durch die letztere abschätzen. Darüber hinaus gibt es eine geeignete Reaktionsgeschwindigkeit, die einen hohen Grad an Anisotropie ergibt. Bei dieser Geschwindigkeit wird in einem gleichmäßigen Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B eine Fe_2B -Phase mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung erzeugt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Behandlungstemperatur abhängt und der Wasserstoffdruck mit beiden Faktoren interagiert, ist es vorzuziehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch beide Faktoren in Kombination gesteuert wird.

Es ist wichtig, daß die angesprochene geeignete Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb von 0,05–0,80 der wie nachstehend definierten relativen Reaktionsgeschwindigkeit liegt.

Wie weithin bekannt ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit V der Legierung und Wasserstoff wie folgt definiert:

$$V = V_0 \cdot ((P_{H_2}/P_0)^{1/2} - 1) \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

wobei V_0 der Frequenz- bzw. Präexponentialfaktor, P_{H_2} der Wasserstoffdruck, P_0 der Dissoziationsdruck, E_a die Aktivierungsenergie der Legierung, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur des Systems ist.

- Die relative Reaktionsgeschwindigkeit V_r ist als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit V zu der normalen Reaktionsgeschwindigkeit V_b definiert, die durch die Geschwindigkeit der Reaktion gegeben ist, wenn diese bei einer Temperatur von 830°C unter einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa abläuft.

Daher gilt:

$$V_r = V/V_b = 1/0,576 \cdot (((P_{H_2})^{1/2} - 0,39)/0,61) \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot 10^{-9} \quad (2)$$

- Eine relative Reaktionsgeschwindigkeit von weniger als 0,05 führt aufgrund eines Hydridrests zu einer deutlichen Senkung der Koerzitivkraft. Eine relative Reaktionsgeschwindigkeit von mehr als 0,80 führt dagegen aufgrund einer Störung bei der Ausrichtung der kristallographischen Orientierung zu einer deutlichen Senkung des Anisotropieverhältnisses.

- Der folgende Vorgang der Desorption setzt sich aus einer ersten Desorptionsstufe und einer zweiten Desorptionsstufe zusammen. Die erste Stufe soll unter Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umkehrphasenumwandlung bei einem Wasserstoffdruck von 0,001–0,1 atm (1×10^{-2} – 1×10^4 Pa) eine feinkörnige Mikrostruktur des Hydrids $Nd_2Fe_{14}BH_x$ mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung erzeugen. Die zweite Stufe soll durch Entfernung des Wasserstoffs aus der Legierung unter einem hohen Vakuum von weniger als 10^{-2} Torr (1 Pa) eine feinkörnige Mikrostruktur aus $Nd_2Fe_{14}B$ -Matrixphase erzeugen.

- Bei der ersten Desorptionsstufe läuft die Umkehrphasenumwandlung unter dem Wasserstoffdruck von 0,001–0,1 atm (1×10^{-2} – 1×10^4 Pa) gleichmäßig ab. Unter Beibehaltung der ursprünglichen kristallographischen Orientierung stimmt infolgedessen die kristallographische Orientierung des Hydrids $Nd_2Fe_{14}BH_x$ mit der Fe_2B -Phase überein. Bei der zweiten Desorptionsstufe wird aus dem Hydrid unter Entfernung des restlichen Wasserstoffs die feinkörnige Mikrostruktur der $Nd_2Fe_{14}B$ -Matrixphase ausgebildet. Es ist selbstverständlich, daß unter Beibehaltung der ursprünglichen kristallographischen Orientierung eine Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung des Hydrids $Nd_2Fe_{14}BH_x$ und der $Nd_2Fe_{14}B$ -Matrixphase vorliegt.

- Drücke von mehr als 0,1 atm (1×10^4 Pa) können keine Trennung des Wasserstoffs von der RH_2 -Phase in dem Gemisch erzwingen. Drücke von weniger als 0,001 atm (1×10^4 Pa) führen zu einer sehr schnellen Trennung des Wasserstoffs von der RH_2 -Phase in dem Gemisch und erhöhen gleichzeitig die Geschwindigkeit der Umkehrphasenumwandlung dermaßen stark, daß sich bei dem nach dieser Behandlung erhaltenen Magnetpulver eine Senkung des Anisotropieverhältnisses zeigt. Die Haltezeit der ersten Desorptionsstufe liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von 10 min–120 min. Es wird davon ausgegangen, daß die Zeit, die zur Beendigung der Reaktion der Umkehrphasenumwandlung benötigt wird, etwa 10 min beträgt, wobei in der Praxis eine Abhängigkeit von dem behandelten Volumen besteht. Eine Haltezeit von weniger als 10 min führt aufgrund eines in Teilabschnitten verbleibenden Gemischrests zu einer Senkung der Remanenz. Eine Haltezeit von mehr als 120 min führt aufgrund eines lokalen extremen Kornwachstums zu einer Senkung der Koerzitivkraft.

- Bei der zweiten Desorptionsstufe veranlaßt ein Wasserstoffdruck von mehr als 10^{-2} Torr (1 Pa), daß in der Legierung Wasserstoff zurückbleibt, so daß die Koerzitivkraft des Magnetpulvers gesenkt wird.

- Dabei ist zu beachten, daß dadurch, daß die Umkehrphasenumwandlungsreaktion endotherm ist, bei dem Desorptionsvorgang ähnliche Schwierigkeiten wie bei dem Hydrierungsvorgang auftreten. Der Reaktionsverlauf wird von einem Wärmeverlust begleitet, der die Temperatur des Ausgangsmaterials deutlich senkt. Durch die Reaktion wird der gespeicherte Wasserstoff außerdem nach außen desorbiert, so daß der Wasserstoffdruck zunimmt, was die Reaktion zum Halten bringen kann. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern, ist daher ein spezieller Ofen notwendig, wie er etwa in der japanischen Offenlegungsschrift (Kokai) Nr. 9-251912 offenbart ist, um eine korrekte Steuerung der Temperatur und des Wasserstoffdrucks zu gewährleisten.

- Ähnlich wie bei der Geschwindigkeit der Phasenumwandlung wird angenommen, daß die Umkehrphasenumwandlung proportional zu der Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung und des Wasserstoffs ist. Außerdem gibt es eine geeignete Reaktions- bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit, die einen hohen Grad an Anisotropie ergibt. Bei dieser Geschwindigkeit wird aus dem Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B in Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung eine $RFeB$ -Phase mit einer bezogen auf die kristallographischen Orientierung guten Ausrichtung erzeugt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Behandlungstemperatur und dem Wasserstoffdruck abhängt und mit beiden Faktoren interagiert, ist es vorzuziehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch beide Faktoren in Kombination gesteuert wird. Es ist wichtig, daß diese geeignete Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb von 0,10–0,95 der relativen Reaktionsgeschwindigkeit liegt, die ähnlich wie die Reaktionsgeschwindigkeit und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffabsorption definiert ist. Demnach gilt:

$$V = V_0 \cdot (1 - (P_{H_2}/P_0)^{1/2}) \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

- Dabei stellt P_{H_2} das Potential der Umkehrphasenumwandlungsreaktion dar.

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit V_r der Wasserstoffdesorption ist als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit V zu der normalen Reaktionsgeschwindigkeit V_b definiert, die durch die Geschwindigkeit gegeben ist, mit der die Reaktion bei einer Temperatur von 830°C unter einem Wasserstoffdruck von 10^{-1} Torr (10^1 Pa) abläuft.

Daher gilt:

$$V_r = V/V_b = 1/0,576 \cdot ((0,39 - (P_{H_2})^{1/2})/0,38) \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot 10^{-9} \quad (4)$$

Eine relative Reaktionsgeschwindigkeit von weniger als 0,1 erfordert eine dermaßen lange Behandlungszeit, daß sich infolge eines Ungleichgewichts bei Keimbildung und Wachstum eine inhomogene Mikrostruktur ergibt. Eine relative Reaktionsgeschwindigkeit von mehr als 0,95 führt dagegen zu einer schlechten Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe₂B-Phase und der rekombinierten R₂Fe₁₄B-Matrixphase, so daß sich eine Senkung des Anisotropieverhältnisses ergibt.

Das durch dieses Herstellungsverfahren hergestellte anisotrope Magnetpulver findet bei einem anisotropen in gebundener Form vorliegenden Magnet Verwendung. Es kann außerdem bei einem anisotropen vollständig dichten Magnet Anwendung finden, der durch Sintern oder Heißpressen hergestellt wird.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ergibt ein anisotropes Seltenerd­magnetpulver mit einem hohen Anisotropieverhältnis und einer hohen Koerzitivkraft. Dieses Verfahren setzt sich aus dem ersten Hydrierungsvorgang, dem zweiten Hydrierungsvorgang und dem Desorptionsvorgang zusammen. Die bei einer niedrigen Temperatur ablaufende erste Hydrierung erzeugt das Hydrid, das vorab den bei der Phasenumwandlung benötigten Wasserstoff speichert. Der zweite Hydrierungsvorgang läuft als nächstes bei einer erhöhten Temperatur gleichmäßig unter einer moderaten Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung ab und erzeugt aus dem Hydrid das Gemisch aus NdH₂, Fe und Fe₂B, wobei sich außerdem eine gute Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe₂B-Phase mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der R₂Fe₁₄B-Matrixphase einstellt. Bei dem Desorptionsvorgang erzeugt die erste Desorptionsstufe in guter Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der R₂Fe₁₄B-Matrixphase die feinkörnige Mikrostruktur aus Nd₂Fe₁₄BH_x und entfernt die zweite Desorptionsstufe den Restwasserstoff in der rekombinierten Nd₂Fe₁₄BH_x-Phase. Infolgedessen ergibt sich die fein und gleichmäßig gekörnte Mikrostruktur einer Legierung auf RFeB-Basis, die bezogen auf die kristallographische Orientierung einen hohen Grad an Ausrichtung aufweist, wodurch ein anisotropes Seltenerd­magnetpulver mit einem hohen Anisotropieverhältnis und einer hohen Koerzitivkraft erhalten wird.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf die beige­fügte Zeichnung beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Diagramm, wie die ursprüngliche kristallographische Orientierung der ursprünglichen RFeB-Phase über die fein dispergierte Fe₂B-Phase in die feinkörnige Mikrostruktur aus in guter Übereinstimmung rekombinierter RFeB-Phase umgewandelt wird;

Fig. 2 ein schematisches Diagramm eines neuartigen Wasserstoffofens, der mit einer Verarbeitungskammer und einer Wärmekompensationsvorrichtung zur einfachen Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung oder Desorption ausgestattet ist;

Fig. 3 die Auftragungsergebnisse einer Röntgenanalyse mit vier Proben aus Magnetpulvern auf RFeB-Basis;

Fig. 4 eine Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Remanenz (Br) und dem Verhältnis der Röntgenbeugungssintensität einer (006)-Gitterebene zu der einer (410)-Gitterebene angibt.

Bei den Ausführungsbeispielen ist als Legierung auf RFeB-Basis eine Legierung auf NdFeB-Basis gewählt worden.

Ausführungsbeispiel (1)

Das anisotrope Magnetpulver wird mittels der erfindungsgemäßen Wasserstoffwämebehandlung hergestellt, wobei die Legierung auf NdFeB-Basis mit der gewünschten Zusammensetzung zu einem Gußblock gegossen wird und das Hydrid Nd₂Fe₁₄BH_x ausgebildet wird. Das anisotrope Magnetpulver wird aus dem Hydrid durch die Phasenumwandlung und die sich anschließende Umkehrphasenumwandlung gebildet.

Die Einzelheiten dieser Wasserstoffwämebehandlung sind wie folgt.

Die Ausgangsmaterialien mit der festgelegten Menge an Nd, Pr, Dy, B, Ga, Nb und Fe wurden in einem Hochfrequenzofen mit einer Kapazität von 100–300 kg pro Füllung geschmolzen und zu Gußblöcken gegossen, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 gezeigt sind. Danach wurden die Gußblöcke erwärmt und unter Argongas 40 Stunden lang bei einer Temperatur von 1140–1150°C homogenisiert. Der Gehalt an Legierungselementen ist in Atomprozent (Atom-%) angegeben, wobei der Rest ("bal.") Atom-% Fe ist.

Tabelle 1

		Chemische Zusammensetzung (Atom-%)																									
	Probe Nr.	N d	Pr	Dy	F e	G a	N b	B	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ge	Zr	Mo	In	Sn	Hf	Ta	W	Pb	
5	a	12.5	—	—	bal.	—	—	6.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	b	12.5	—	—	bal.	0.3	0.2	6.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	c	12.8	0.2	—	bal.	0.1	0.1	6.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	d	12.2	0.1	0.1	bal.	0.3	0.3	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
15	e	13.0	—	—	bal.	0.25	0.25	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	f	12.7	0.2	—	bal.	0.3	0.4	6.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	g	15.0	0.2	0.1	bal.	0.2	0.2	7.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	h	12.4	1.0	—	bal.	0.3	0.2	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	i	12.1	0.2	—	bal.	0.5	0.1	6.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	j	12.3	—	—	bal.	0.3	0.2	6.4	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
25	k	12.5	—	—	bal.	—	—	6.5	—	—	—	0.2	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	l	12.7	—	—	bal.	—	—	6.2	—	—	—	—	0.1	—	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	m	13.0	—	—	bal.	—	—	6.1	—	—	—	—	—	0.2	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
30	n	12.2	—	—	bal.	—	—	7.0	—	—	—	—	—	—	5.0	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	o	12.6	—	—	bal.	—	—	6.3	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	
	p	13.1	—	—	bal.	—	—	7.2	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	
35	q	12.5	—	—	bal.	—	—	6.5	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	r	12.8	—	—	bal.	—	—	6.2	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	s	12.5	—	—	bal.	—	—	6.3	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
40	t	12.7	—	—	bal.	—	—	6.7	0.8	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	u	12.9	—	—	bal.	—	—	6.4	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	v	12.1	—	—	bal.	—	—	6.3	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
45	w	12.3	—	—	bal.	—	—	6.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	
	x	12.9	—	—	bal.	—	—	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	
	y	13.4	—	—	bal.	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	
50	z	12.8	—	—	bal.	—	—	7.0	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	
	aa	12.4	—	—	bal.	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	
	bb	12.5	—	—	bal.	—	—	8.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	
55	cc	12.3	—	—	bal.	—	—	7.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	
	dd	12.4	—	—	bal.	0.3	0.2	6.1	0.5	—	—	—	0.1	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ee	12.5	—	—	bal.	0.3	0.2	7.4	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	

Die homogenisierten Gußblöcke wurden zu einem groben Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von weniger als 10 mm zerkleinert und unter Wasserstoff in eine Vorbereitungskammer gesetzt, wie sie in Fig. 2 gezeigt ist. Diese luftdichte Kammer ist sowohl mit einer Wasserstoffgaszuführung als auch mit einer Vakuumpumpe ausgestattet, damit die Möglichkeit gegeben ist, den Wasserstoffdruck zu steuern.

Die obengenannten groben Pulver wurden bei Zimmertemperatur unter dem in Tabelle 2 angegebenen Wasserstoffdruck für eine Haltezeit von 3 Stunden behandelt, wobei in diesem Fall auch mehr als 0,5 Stunden akzeptabel sind. Durch die Reaktion des Pulvers und des Wasserstoffs bildeten sich Hydride. Die Hydridbildung ließ sich ohne Schwierigkeiten anhand der Abnahme des Wasserstoffdrucks beobachten. Die Probennummern (Nr.) 1 bis 9 entsprachen jeweils den che-

mischen Zusammensetzungen a bis i.

Das Hydrid wurde von der Vorbereitungskammer zu der Verarbeitungskammer gebracht, ohne daß es der Luft ausgesetzt wurde. Beide Kammer waren miteinander verbunden und mit sowohl einer Wasserstoffgasversorgung als auch einer Vakuumpumpe versehen, um den Wasserstoffdruck steuern zu können. Die Verarbeitungskammer war darüber hinaus mit einem Heizelement und einer Wärmekompensationsvorrichtung versehen, mit der die durch die exotherme Phasenumwandlung während des Herstellungsablaufs erzeugte Wärme ausgeglichen werden konnte. Die Wärmekompensationsvorrichtung zwang die Umkehrphasenumwandlung, die endotherm ist, in der Verarbeitungskammer synchron mit der Wärmeabsorption abzulaufen. Der Desorptionsvorgang erfordert den umgekehrten Betrieb des Ofens.

Das Hydrid, das der zweiten Hydrierung unterzogen wurde, wurde durch die Phasenumwandlung zu dem Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B geändert. Da die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung innerhalb des in Tabelle 2 angegebenen gewünschten Bereichs eingestellt war, konnte die Fe_2B -Phase eine mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase übereinstimmende Orientierung aufweisen. Dabei betrugen die Haltezeiten der zweiten Hydrierung mehr als 3 Stunden.

Danach erfolgte der Desorptionsvorgang mit Hilfe von zwei Absaugvorrichtungen, wobei die eine einer kleinen und die andere einer großen Bauart entsprach. Die erste Stufe der Desorption wurde mit der kleinen Absaugvorrichtung durchgeführt, wobei der Wasserstoffdruck unter Verwendung eines Durchflußsteuerungsventils mit einem Durchflußmesser oder eines herkömmlichen Ventils mit einem Druckmesser zur Erfassung eines Niederdrucks innerhalb von 0,001–0,05 atm (1×10^{-2} – 5×10^{-3} Pa) gehalten wurde. Der tatsächliche Wasserstoffdruck ist für jeden Probe in Tabelle 2 angegeben. Durch den ersten Desorptionsvorgang wurde die Umkehrphasenumwandlung induziert, so daß übereinstimmend mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase die rekombinierte Phase mit einer guten Ausrichtung der kristallographischen Orientierung erzeugt wurde. Anschließend wurde mit der großen Absaugvorrichtung die zweite Desorptionsstufe durchgeführt, bis der Vakuumdruck auf 10^{-4} Torr (10^{-2} Pa) gesenkt war, was zu einer Entfernung des Restwasserstoffs in der Legierung führte.

Tabelle 2

Nr.	Leg.	Erster Hydrierungsdruck	Zweite Hydrierung	Relative Reaktionsgeschw.	Wasserstoffdruck atm	Magnetische Eigenschaften Magnetpulver				Magnet. Eigensch. gebundener Magnet	
						(BH)max	Br	iHc	Anisotropieverhältnis	(BH)max	Br
1	a	1,0 atm	825°C, 0,2 atm	0,09	0,05	35 MGOe	13,0 kG	6,5 kOe	0,81	17 MGOe	9,1 kG
2	b	1,0 atm	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	45 MGOe	13,9 kG	13,5 kOe	0,87	22,5 MGOe	10,3 kG
3	c	0,5 atm	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	43 MGOe	13,7 kG	12,0 kOe	0,85	21,0 MGOe	10,1 kG
4	d	2 atm	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	45 MGOe	14 kG	13,2 kOe	0,87	23 MGOe	10,3 kG
5	e	0,7 atm	820°C, 0,30 atm	0,22	0,05	41 MGOe	13,5 kG	13,8 kOe	0,84	21,0 MGOe	9,9 kG
6	f	0,3 atm	830°C, 0,30 atm	0,26	0,05	44 MGOe	13,7 kG	13,0 kOe	0,85	22,4 MGOe	10,1 kG
7	g	1,0 atm	820°C, 0,35 atm	0,27	0,05	39 MGOe	13,0 kG	14,2 kOe	0,81	19,9 MGOe	9,6 kG
8	h	1,5 atm	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	43 MGOe	13,5 kG	13,7 kOe	0,84	21,9 MGOe	9,9 kG
9	i	0,9 atm	825°C, 0,30 atm	0,24	0,05	42 MGOe	13,4 kG	13,2 kOe	0,83	21,4 MGOe	9,8 kG
50	b	—	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	36 MGOe	13,2 kG	11,7 kOe	0,82	17 MGOe	9,7 kG
51	b	0,1 atm	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	37 MGOe	13,3 kG	12,6 kOe	0,83	18 MGOe	9,8 kG
52	b	Vakuum (10 ⁻² Torr)	825°C, 0,35 atm	0,30	0,05	30 MGOe	12,4 kG	11,6 kOe	0,77	15,4 MGOe	9,0 kG
53	b	1,0 atm	825°C, 0,9 atm	0,83	0,05	28,0 MGOe	11,9 kG	13,2 kOe	0,74	15,0 MGOe	8,8 kG
54	b	0,5 atm	825°C, 1,0 atm	0,91	0,05	14 MGOe	8,2 kG	14,1 kOe	0,51	7,1 MGOe	6,0 kG
55	b	0,3 atm	825°C, 1,5 atm	1,24	0,05	12,1 MGOe	7,9 kG	14,3 kOe	0,49	6,2 MGOe	5,5 kG

(1 atm = 1×10⁵ Pa)

Nach der zweiten Desorptionsstufe wurde die rekombinierte NdFeB-Legierung zu einem Abkühlraum gebracht und unter Argongas oder einem Vakuum auf die Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurde das anisotrope NdFeB-Ma-

gnetpulver erhalten.

Dieses Magnetpulver wurde in einem Verhältnis von 3 Gew.-% mit einem festen Epoxypulver gemischt und dann durch eine mit einem Elektromagnet und einem Heizelement versehenen Presse bei warmer Temperatur und einem Magnetfeld von 20 kOe in Form gepreßt. Daraus ergab sich ein anisotroper in gebundener Form vorliegender NdFeB-Magnet.

(Vergleichsbeispiele)

Als Vergleichsbeispiele wurden die Magnetpulver Nr. 50 bis Nr. 55 mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung (b) mit Ausnahme der in Tabelle 2 angegebenen individuellen Bedingungen auf die gleiche Weise wie die Probe Nr. 2 hergestellt. Anschließend wurden aus den Proben Nr. 50 bis Nr. 55 auf die gleiche Weise wie im Fall des anisotropen in gebundener Form vorliegenden Magnet gemäß der Probe Nr. 2 anisotrope in gebundener Form vorliegende Magnete hergestellt.

Dabei wurde die Magnetpulverprobe Nr. 50 ohne die erste Hydrierung bei einer niedrigen Temperatur hergestellt. Die Probe Nr. 51 wurde unter der Bedingung hergestellt, daß der Wasserstoffdruck der ersten Hydrierung geringer als bei der zweiten Hydrierung war. Die Probe Nr. 52 wurde unter der Bedingung hergestellt, daß der Wasserstoffdruck der ersten Hydrierung weniger als 10^{-2} Torr (1 Pa) betrug. Die Proben Nr. 53–55 wurden bei der zweiten Hydrierung unter einem derart hohen Wasserstoffdruck hergestellt, daß sich eine hohe relative Reaktionsgeschwindigkeit von mehr als 0,80 ergab.

(Beurteilung)

Das Magnetpulver und der in gebundener Form vorliegende Magnet wurden durch Messung der magnetischen Eigenschaften beurteilt.

Dabei wurden mit einem VSM (Schwingprobenmagnetometer) das maximale Energieprodukt, die Remanenz und die Koerzitivstärke von anisotropen Magnetpulvern mit einer Korngröße von weniger $212\text{ }\mu\text{m}$ gemessen. Das maximale Energieprodukt und die Remanenz des anisotropen in gebundener Form vorliegenden Magnets wurden dagegen mit einem BH-Anzeigergerät gemessen. Die gemessenen magnetischen Eigenschaften sind zusammen in Tabelle 2 angegeben.

Es ist zu erkennen, daß die Magnetpulverproben Nr. 1–9 ein Anisotropieverhältnis von mehr als 0,80, eine Remanenz von mehr als 13 kG und ein maximales Energieprodukt von mehr als 30 MGOe aufweisen. Die aus den Proben Nr. 1–9 angefertigten in gebundener Form vorliegenden Magnete zeigen jeweils eine Remanenz von mehr als 9 kG und ein maximales Energieprodukt von mehr als 16 MGOe.

Die Vergleichsproben Nr. 50–51 zeigen zwar Anisotropieverhältnisse von 0,82 und 0,83, die beinahe dem Wert 0,87 der Probe Nr. 2 entsprechen, doch weisen sie infolge der Ausbildung einer inhomogenen Mikrostruktur eine gegenüber der Probe Nr. 2 verringerte Koerzitivkraft auf. Die Vergleichsproben Nr. 52–53 zeigen Anisotropieverhältnisse von 0,77 bzw. 0,75, die gegenüber dem Wert 0,87 der Probe Nr. 2 erheblich verringert sind. Die Vergleichsproben Nr. 54–55 ergaben isotrope Magnetpulver.

Darüber hinaus wurde eine Röntgenbeugung durchgeführt, um die Magnetpulverproben Nr. 2, 7, 53 und 54 zu untersuchen, nachdem die kristallographische Orientierung der Probepulver in die Richtung eines von außen aufgetragenen Magnetfelds ausgerichtet worden war. Das beobachtete Anisotropieverhältnis der Proben nahm in der Reihenfolge Nr. 2, 7, 53 und 54 ab. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß der Beugungs-Peakwert der (006)-Gitterebene in der Reihenfolge Nr. 2, 7, 53 und 54 abnimmt, während der Beugungs-Peakwert der (410)-Gitterebene in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Das bedeutet, daß das Ergebnis des Verhältnisses (006) zu (410) dem Anisotropieverhältnis entspricht. Je größer das Verhältnis (006) zu (410) ist, um so anisotroper ist das Magnetpulver.

Die theoretische Erklärung für dieses Ergebnis ist wie folgt. Die Legierung auf NdFeB-Basis weist ein isodiametrisches Kristallgitter mit der c-Achse als leicht zugänglicher Achse (easy axis) auf. Für den Fall, daß die kristallographische Kornorientierung im Polykristall mit guter Ordnung ausgerichtet ist, d. h. im Fall des anisotropen Pulvers, zeigt die (006)-Gitterebene einen stark ausgeprägten Beugungspeak, während die (410)-Gitterebene bei der Röntgenauftragung einen schwach ausgeprägten Beugungspeak zeigt, so daß das Verhältnis (006) zu (410) einen großen Wert ergibt. Im Fall einer schlechten Ausrichtung, d. h. im Fall des isotropen Pulvers, zeigt die (006)-Gitterebene dagegen einen schwächeren Beugungspeak, während die (410)-Gitterebene einen stärkeren Beugungspeak zeigt. Daher ergibt das Verhältnis (006) zu (410) einen kleinen Wert.

In Fig. 4 ist der Zusammenhang zwischen dem Beugungsintensitätsverhältnis und dem Anisotropieverhältnis gezeigt. Aus dieser Figur geht hervor, daß eine gute Ausrichtung der kristallographischen Orientierung ein hoch anisotropes Magnetpulver ergibt.

Ausführungsbeispiel (2)

Das anisotrope Magnetpulver gemäß Ausführungsbeispiel (2) wurde aus der Legierung mit der in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung (b) hergestellt. Abgesehen von einer Änderung einiger Reaktionsbedingungen bei der Umkehrphasenumwandlung erfolgte die Herstellung auf gleiche Weise. Die geänderten Bedingungen wie etwa der Wasserstoffdruck, die Haltezeit und das Endvakuum sind in Tabelle 3 angegeben. In Tabelle 3 ist auch die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Umkehrphasenumwandlung angegeben. Darüber hinaus wurde aus den anisotropen Magnetpulvern der Proben Nr. 10–16 und Nr. 56–59 auf die gleiche Weise wie bei dem Ausführungsbeispiel (1) anisotrope in gebundener Form vorliegende Magnete hergestellt.

Tabelle 3

Nr.	Leg.	Steuerung erster Absauger	Wasserstoff- druck bei erster Desorption	Relative Reaktions- geschw. der Umkehr- phasenumw. min	Halte- zeit min	End- vakuum	Magnetische Eigenschaften Magnetpulver				Magnet. Eigensch. gebundener Magnet	
							(BH)max	Br	iHc	Anisotropi everhältnis	(BH)max	Br
10	b	O	0,05 atm	0,39	30	4×10 ⁻⁴ Torr	45 MGOe	13,7 kG	13,2 kOe	0,85	22,5 MGOe	10,1 kG
11	b	O	0,001 atm	0,86	40	3×10 ⁻³ Torr	44 MGOe	13,5 kG	13,2 kOe	0,84	22,1 MGOe	9,9 kG
12	b	O	0,003 atm	0,80	60	6×10 ⁻⁵ Torr	44 MGOe	13,6 kG	12,9 kOe	0,87	22,0 MGOe	9,9 kG
13	b	O	0,05 atm	0,39	45	1×10 ⁻² Torr	40 MGOe	13,1 kG	13,7 kOe	0,81	20,8 MGOe	9,6 kG
14	b	O	0,01 atm	0,70	35	5×10 ⁻⁴ Torr	41 MGOe	13,2 kG	13,7 kOe	0,82	21,3 MGOe	9,7 kG
15	b	O	0,07 atm	0,29	60	7×10 ⁻⁴ Torr	41 MGOe	13,3 kG	14,0 kOe	0,83	21,1 MGOe	9,8 kG
16	b	O	0,09 atm	0,21	50	2×10 ⁻⁴ Torr	42 MGOe	13,5 kG	12,7 kOe	0,84	22,1 MGOe	9,9 kG
56	b	x	--		--	4×10 ⁻³ Torr	30 MGOe	12,2 kG	13,5 kOe	0,76	16,0 MGOe	9,0 kG
57	b	O	0,14 atm	0,03	45	5×10 ⁻⁴ Torr	34 MGOe	12,7 kG	12,4 kOe	0,79	18,2 MGOe	9,2 kG
58	b	O	0,001 atm	0,86	140	4×10 ⁻⁴ Torr	35 MGOe	13,2 kG	9,4 kOe	0,82	18,9 MGOe	9,5 kG
59	b	O	0,0005 atm	1,17	45	2×10 ⁻⁴ Torr	33 MGOe	12,5 kG	13,5 kOe	0,78	17,8 MGOe	9,2 kG

O: mit Steuerung

x: ohne Steuerung

(1 atm = 1×10⁵ Pa)(1 Torr = 1×10² Pa)

Mit Ausnahme der einzelnen in Tabelle 3 gezeigten Bedingungen wurden mit der in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung (b) auf die gleiche Weise wie bei Ausführungsbeispiel (2) Magnetpulverproben Nr. 56–Nr. 59 hergestellt. Anschließend wurde auf die gleiche Weise wie im Fall des anisotropen in gebundener Form vorliegenden Magnets gemäß Ausführungsbeispiel (2) aus den Proben Nr. 56–Nr. 59 anisotrope in gebundener Form vorliegende Magnete hergestellt. Dabei wurde die Magnetpulverprobe Nr. 56 ohne die erste Desorptionsstufe hergestellt. Die Probe Nr. 57 wurde unter der Bedingung hergestellt, daß der Wasserstoffdruck bei der ersten Desorptionsstufe zu hoch war. Die Probe Nr. 58 wurde unter der Bedingung hergestellt, daß die Haltezeit bei der ersten Desorptionsstufe zu lang war. Die Probe Nr. 59 wurde unter dem geringen Wasserstoffdruck der ersten Desorptionsstufe hergestellt.

(Beurteilung)

Ähnlich wie bei den ersten Ausführungsbeispielen wurden das Magnetpulver und der in gebundener Form vorliegende Magnet gemäß den zweiten Ausführungsbeispielen durch Messung der magnetischen Eigenschaften beurteilt. Die magnetischen Eigenschaften sind zusammen in Tabelle 3 angegeben.

Es ist zu erkennen, daß die Magnetpulverproben Nr. 10–16 ein Anisotropieverhältnis von mehr als 0,80, eine Remanenz von mehr als 13 kG und ein maximales Energieprodukt von mehr als 40 MGOe aufweisen. Die aus den Proben Nr. 10–16 hergestellten in gebundener Form vorliegenden Magnete zeigen eine Remanenz von mindestens 9,6 kG und ein maximales Energieprodukt von mehr als 21,0 MGOe.

Das Vergleichsbeispiel Nr. 56 zeigt zwar eine gute Koerzitivkraft von 13,5 kOe, doch weist es mit 0,76 eine deutliche Senkung des Anisotropieverhältnisses auf. Die Vergleichsbeispiele Nr. 57 und 59 wurden außerhalb des für die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Umkehrphasenumwandlung geeigneten Bereichs hergestellt, so daß sie eine deutliche Senkung des Anisotropieverhältnisses zeigen. Das Vergleichsbeispiel Nr. 58 wurde unter einer innerhalb des geeigneten Bereichs liegenden relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,86 hergestellt, doch führte trotz eines hohen Anisotropieverhältnisses eine zu lange Haltezeit der ersten Desorptionsstufe aufgrund von Kornwachstum zu einer erheblichen Verringerung der Koerzitivkraft.

Ausführungsbeispiel (3)

Das anisotropen Magnetpulver gemäß Ausführungsbeispiel (3) wurde aus einer Legierung mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen (j–ee) hergestellt.

Die Details bei dieser Wasserstoffwärmebehandlung sind wie folgt.

Die Ausgangsmaterialien mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge an Elementen wurde in einem Hochfrequenzofen geschmolzen und in 10 kg schwere Gußblöcke mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen gegossen. Danach wurden die Gußblöcke auf die gleiche Weise wie bei den ersten Ausführungsbeispielen homogenisiert.

Die homogenisierten Gußblöcke wurden zu grobem Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von weniger als 10 mm zerkleinert und der ersten Hydrierung, der zweiten Hydrierung und einer Desorption unterzogen. Aus dem anisotropen Magnetpulver wurden auf die gleiche Weise wie bei der Herstellung gemäß Ausführungsbeispiel (1) anisotrope in gebundener Form vorliegende Magnete hergestellt.

Die Magnetpulver und die in gebundener Form vorliegenden Magnete gemäß den dritten Ausführungsbeispielen wurden durch Messung der magnetischen Eigenschaften beurteilt. Die magnetischen Eigenschaften sind zusammen in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Nr.	Leg.	Erste Hydrierung	Zweite Hydrierung	Relative Reaktionsgeschw. der Phasenumw.	Relative Reaktionsgeschw. der Umkehrphasenumw.	Magnetische Eigenschaften Magnetpulver				Magnet. Eigensch. gebundener Magnet	
						(BH) ^{max}	Br	iH _c	Anisotropieverhältnis	(BH) ^{max}	Br
17	j	0,5 atm	820°C, 0,5 atm	0,43	0,36	43,0 MGOe	13,7 kG	12,0 kOe	0,85	21,5 MGOe	10,1 kOe
18	k	0,6 atm	820°C, 0,5 atm	0,43	0,41	41,6 MGOe	13,5 kG	9,2 kOe	0,84	20,8 MGOe	10,0 kOe
19	l	0,5 atm	815°C, 0,4 atm	0,30	0,32	42,3 MGOe	13,6 kG	8,4 kOe	0,85	21,1 MGOe	10,0 kOe
20	m	0,6 atm	800°C, 0,4 atm	0,22	0,42	42,5 MGOe	13,4 kG	8,6 kOe	0,84	20,2 MGOe	9,8 kOe
21	n	0,7 atm	810°C, 0,6 atm	0,43	0,51	42,0 MGOe	13,6 kG	9,0 kOe	0,85	20,4 MGOe	10,0 kOe
22	o	1,0 atm	825°C, 0,6 atm	0,57	0,69	38,9 MGOe	13,2 kG	11,9 kOe	0,82	19,2 MGOe	9,7 kOe
23	p	0,8 atm	820°C, 0,5 atm	0,43	0,63	37,6 MGOe	13,0 kG	10,8 kOe	0,81	18,9 MGOe	9,6 kOe
24	q	0,5 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,47	36,4 MGOe	13,1 kG	6,4 kOe	0,81	18,0 MGOe	9,7 kOe
25	r	0,5 atm	820°C, 0,3 atm	0,22	0,36	37,0 MGOe	13,2 kG	7,0 kOe	0,82	18,6 MGOe	9,7 kOe
26	s	0,5 atm	820°C, 0,3 atm	0,22	0,36	36,8 MGOe	13,2 kG	6,8 kOe	0,82	18,4 MGOe	9,8 kOe
27	t	0,8 atm	820°C, 0,5 atm	0,43	0,47	38,5 MGOe	13,0 kG	11,3 kOe	0,81	19,1 MGOe	9,6 kOe
28	u	0,5 atm	820°C, 0,3 atm	0,22	0,47	35,7 MGOe	12,9 kG	6,8 kOe	0,80	17,8 MGOe	9,5 kOe
29	v	0,8 atm	820°C, 0,5 atm	0,43	0,47	38,9 MGOe	13,1 kG	9,0 kOe	0,82	19,3 MGOe	9,7 kOe
30	w	0,6 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,36	38,0 MGOe	13,2 kG	8,5 kOe	0,82	19,1 MGOe	9,7 kOe
31	x	0,5 atm	820°C, 0,3 atm	0,22	0,47	37,9 MGOe	13,2 kG	7,2 kOe	0,82	18,5 MGOe	9,6 kOe
32	y	0,4 atm	820°C, 0,2 atm	0,08	0,47	35,8 MGOe	13,0 kG	6,2 kOe	0,81	17,3 MGOe	9,5 kOe
33	z	0,7 atm	800°C, 0,6 atm	0,35	0,31	40,5 MGOe	13,5 kG	11,9 kOe	0,84	20,0 MGOe	10,0 kOe
34	aa	0,5 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,47	35,7 MGOe	12,8 kG	6,7 kOe	0,80	17,5 MGOe	9,4 kOe
35	bb	0,8 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,36	35,5 MGOe	12,8 kG	6,5 kOe	0,80	17,5 MGOe	9,4 kOe
36	cc	1,0 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,47	36,4 MGOe	13,0 kG	6,5 kOe	0,81	18,3 MGOe	9,6 kOe
37	dd	0,5 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,47	41,3 MGOe	13,5 kG	13,0 kOe	0,84	20,7 MGOe	10,1 kOe
38	ee	0,5 atm	820°C, 0,4 atm	0,33	0,47	41,0 MGOe	13,5 kG	12,5 kOe	0,84	20,4 MGOe	10,0 kOe

(1 atm = 1×10^5 Pa)

Es wurde festgestellt, daß die Hinzugabe von ein oder mehreren der Elemente Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W, Pb Auswirkungen auf das Streckungsverhältnis (Hk/iH_c) hat, wobei Hk für ein äußeres Magnet-

feld steht, bei dem die Remanenz eine Senkung um 10% zeigt.

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren, das sich aus dem ersten Hydrierungsvorgang, dem zweiten Hydrierungsvorgang und dem Desorptionsvorgang zusammensetzt, wird also die Aufgabe gelöst, ein Herstellungsverfahren bereitzustellen, durch das sich mit einem einfachen Herstellungsablauf ein Magnet aus einer anisotropen Legierung auf NdFeB-Basis herstellen läßt, der ein hohes Anisotropieverhältnis und eine hohe Koerzitivkraft aufweist.

Bei dem ersten Hydrierungsvorgang wird bei einer niedrigen Temperatur ein Hydrid erzeugt, das bei der Phasenumwandlung benötigten Wasserstoff vorab speichert. Danach läuft der zweite Hydrierungsvorgang bei einer erhöhten Temperatur gleichmäßig unter einer moderaten Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung ab und wird aus dem Hydrid ein Gemisch aus NdH_2 , Fe und Fe_2B erzeugt, wobei sich außerdem eine gute Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase ergibt. Bei dem sich anschließenden Desorptionsvorgang wird unter guter Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der Fe_2B -Phase eine feinkörnige Mikrostruktur aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ mit einem bezogen auf die kristallographische Orientierung hohen Grad an Ausrichtung erzeugt. Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ergibt sich durch eine Rekombination des Gemischs während der Wasserstoffwärmebehandlung eine fein und gleichmäßig gekörnte Mikrostruktur der Legierung auf RFeB-Basis, wodurch ein anisotropes Seltenerdsmagnetpulver erhalten wird, das ein hohes Anisotropieverhältnis und eine hohe Koerzitivstärke aufweist.

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis, die vorwiegend aus einem Yttrium (Y) einschließenden Seltenelement sowie Eisen (Fe) und Bor (B) mit unvermeidbaren Verunreinigungen besteht, mit:
einem ersten Hydrierungsvorgang, bei dem aus einer $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase durch Behandlung unter Wasserstoffdruck bei einer Temperatur von weniger als 600°C das Hydrid $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (x steht für das atomare Verhältnis an Wasserstoff) erzeugt wird,
einem zweiten Hydrierungsvorgang, bei dem durch eine Phasenumwandlung, die unter Wasserstoffdruck und einer die Phasenumwandlung induzierenden erhöhten Temperatur abläuft, aus dem Hydrid $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ein Gemisch aus RH_2 , Fe und Fe_2B erzeugt wird, wobei zusätzlich Fe_2B -Phasen erhalten werden, die eine gute Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung aufweisen, und
einem sich anschließenden Desorptionsvorgang, **gekennzeichnet durch**
eine Umkehrphasenumwandlung, bei der zwischen der Fe_2B -Phase und der rekombinierten $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ -Matrixphase eine gute Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung gehalten wird, um schließlich mit guter Ausrichtung der kristallographischen Orientierung eine feinkörnige Mikrostruktur aus RFeB-Phase auszubilden.
2. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei der bei erhöhter Temperatur erfolgende zweite Hydrierungsvorgang durchgeführt wird, indem das Hydrid in einen Ofen gesetzt wird, der vorab auf die die Phasenumwandlung induzierende Temperatur erwärmt wurde.
3. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei der bei erhöhter Temperatur erfolgende zweite Hydrierungsvorgang unter einem Wasserstoffdruck von 0,2–0,6 atm (2×10^4 – 6×10^4 Pa) bei einer Temperatur von 760°C – 860°C durchgeführt wird.
4. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei der Desorptionsvorgang aus einer ersten Desorptionsstufe, bei der in guter Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung der $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase die feinkörnige Mikrostruktur aus $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ zurückgebildet wird, und einer zweiten Desorptionsstufe besteht, bei der unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10^{-1} Torr (10 Pa) der verbliebene Wasserstoff aus der rekombinierten $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ -Phase entfernt wird.
5. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei der bei erhöhter Temperatur erfolgende zweite Hydrierungsvorgang mit einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,05 bis 0,80 durchgeführt wird, die durch Wahl einer geeigneten Kombination der Temperatur und des Wasserstoffdrucks gegeben ist, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit V der Legierung und Wasserstoff durch $V = V_0 \cdot ((P_{\text{H}_2}/P_0)^{1/2} - 1) \cdot \exp(-E_a/RT)$ definiert ist, wobei V_0 der Präexponentialfaktor, P_{H_2} der Wasserstoffdruck, P_0 der Dissoziationsdruck, E_a die Aktivierungsenergie der Legierung, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur des Systems ist, und die relative Reaktionsgeschwindigkeit V_r als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu der normalen Reaktionsgeschwindigkeit V_b definiert ist, die als die Geschwindigkeit gegeben ist, mit der die normale Reaktion bei einer Temperatur von 830°C unter einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa abläuft.
6. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei die erste Desorptionsstufe mit einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,10 bis 0,95 durchgeführt wird, die durch Wahl einer geeigneten Kombination der Temperatur und des Wasserstoffdrucks gegeben ist, wobei die relative Reaktionsgeschwindigkeit V_r als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu der normalen Reaktionsgeschwindigkeit V_b definiert ist, die durch die Geschwindigkeit gegeben ist, mit der die normale Reaktion bei einer Temperatur von 830°C unter einem Wasserstoffdruck von 0,0001 atm (10 Pa) abläuft.
7. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 1, wobei die Legierung auf RFeB-Basis mit Fe als Rest aus 11 bis 15 Atom-% R, 5,5 bis 8,0 Atom-% B und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.
8. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 7, wobei die Legierung auf RFeB-Basis 0,01 bis 1,0 Atom-% Ga und/oder 0,01 bis 0,6 Atom-% Nb enthält.
9. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Legierung auf RFeB-Basis ein oder mehr aus Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W, Pb ausgewählte Elemente mit einer Hinzugabemenge von insgesamt 0,001 Atom-% bis 5,0 Atom-% enthält.
10. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis nach Anspruch 7, wobei

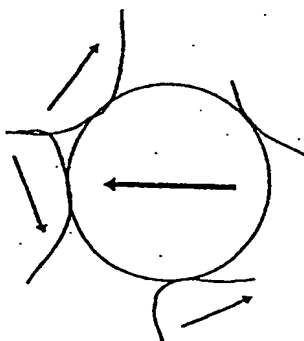
die Legierung auf RFeB-Basis 0,001 bis 20 Atom-% des Elements Co enthält.

11. Herstellungsverfahren für anisotrope Magnetpulver einer Legierung auf RFeB-Basis, die vorwiegend aus einem Yttrium (Y) einschließenden Seltenerdelement sowie Eisen (Fe) und Bor (B) mit unvermeidbaren Verunreinigungen besteht, mit:

- 5 einem ersten Hydrierungsvorgang, bei dem aus einer $R_2Fe_{14}B$ -Matrixphase durch Behandlung unter Wasserstoffdruck bei einer Temperatur von weniger als $600^\circ C$ das Hydrid $R_2Fe_{14}BH_x$ (x steht für das atomare Verhältnis an Wasserstoff) erzeugt wird,
- 10 einem zweiten Hydrierungsvorgang, bei dem durch eine Phasenumwandlung, die innerhalb einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,05–0,80 abläuft, aus dem Hydrid $R_2Fe_{14}BH_x$ ein Gemisch aus RH_2 , Fe und Fe_2B erzeugt wird, wobei zusätzlich Fe_2B -Phasen erhalten werden, die eine gute Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung aufweisen, und
- 15 einem sich anschließenden Desorptionsvorgang, gekennzeichnet durch eine Steuerung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit einer Umkehrphasenumwandlung innerhalb eines Bereichs von 0,10–0,95, damit zwischen der Fe_2B -Phase und der rekombinierten $R_2Fe_{14}BH_x$ -Matrixphase eine gute Übereinstimmung der kristallographischen Orientierung gehalten wird, um schließlich mit guter Ausrichtung der kristallographischen Orientierung eine feinkörnige Mikrostruktur aus RFeB-Phase auszubilden.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

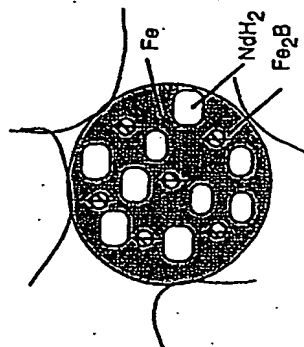
PHASENUMWANDLUNG



(1) Korn der Mutterlegierung

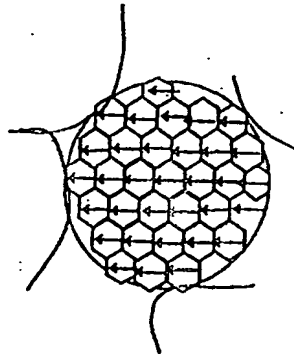
: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse dar

UMKEHRPHASENUMWANDLUNG



(2) Gemisch aus RH_2 , Fe und Fe_2B

: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse der Fe_2B -Phase dar (Orientierung von Fe_2B und Mutterlegierung stimmt überein)



(3) Rekombinierte Mikrostruktur

: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse der $R_2Fe_{14}BH_x$ -Phase dar (Orientierung der Fe_2B - und $R_2Fe_{14}BH_x$ -Phasen stimmt überein)

Fig.1 KRISTALLOGRAPHISCHE ORIENTIERUNG

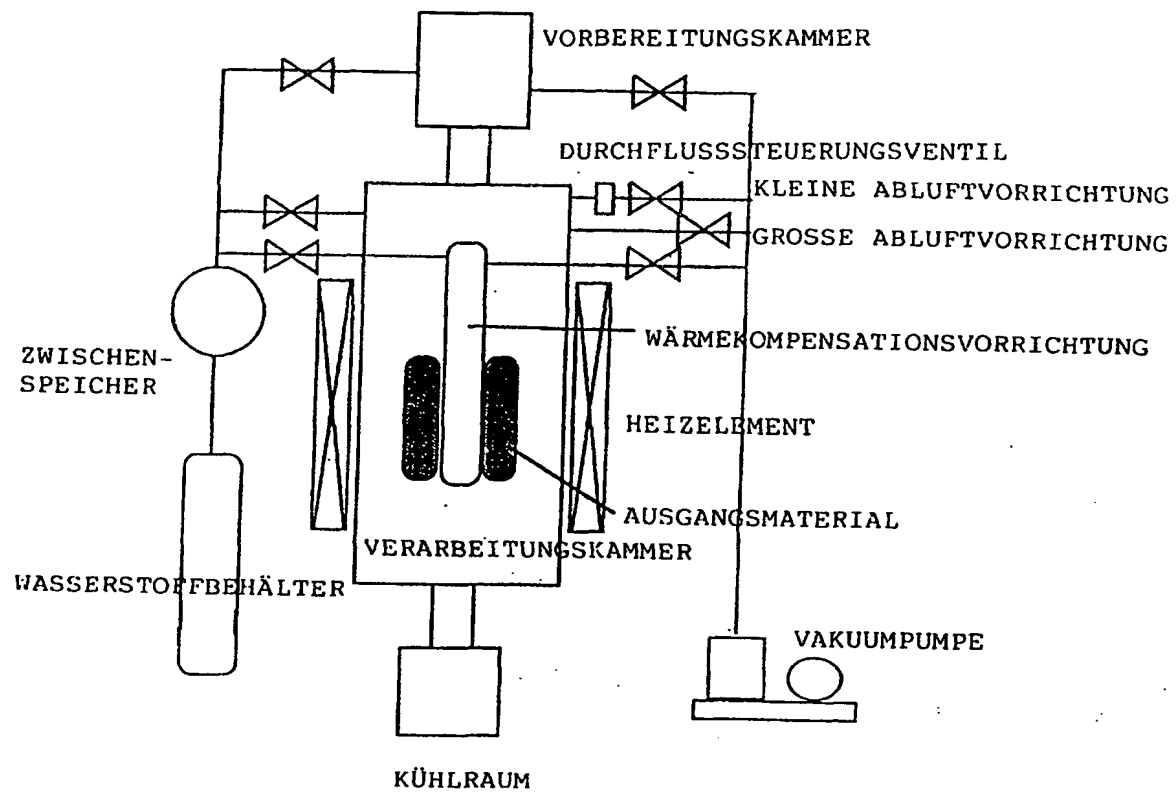


Fig.2 WASSERSTOFFWÄRMEBEHANDLUNGSOFEN

Nummer:

Int. Cl. 7:

Offenlegungstag:

99 50 835 A1

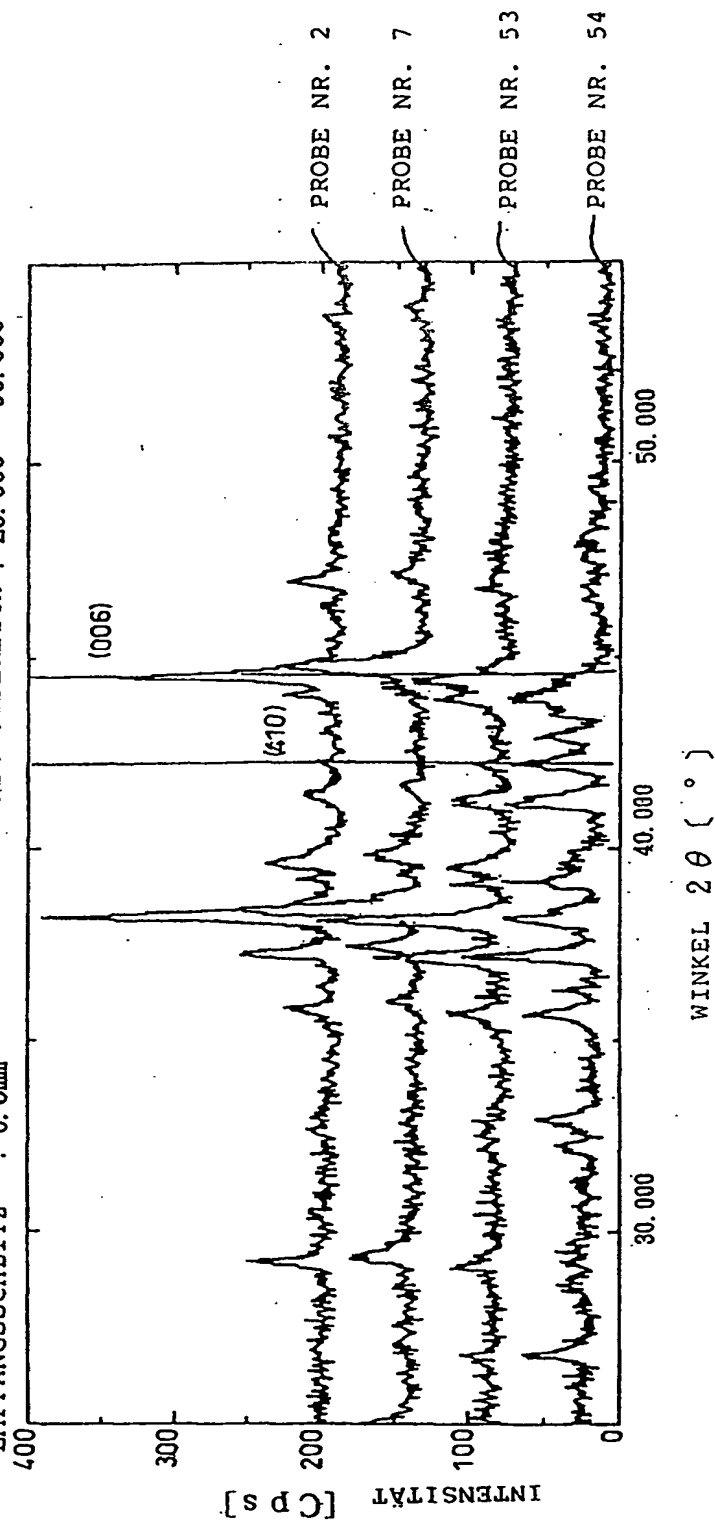
C 22 C 38/00

10. Mai 2001

FIG. 3

ZÄHLER : SZINTILLATIONSZÄHLER
 MODUS : ABTASTMODUS
 ABTASTGESCHW. : 2.000 ° / min
 ABTASTSCHRITT : 0.020 °
 ABTASTACHSE : $2\theta/\theta$
 ABTASTBEREICH : 25.000 ~ 55.000°

RÖNTGENSTRAHLUNG : Cu K-ALPHA1/40kV/40mA
 GONIOMETER : RINT200
 DIVERGENZSCHLITZ : "1deg"
 STREUSCHLITZ : "1deg"
 EMPFANGSSCHLITZ : "0.3mm"



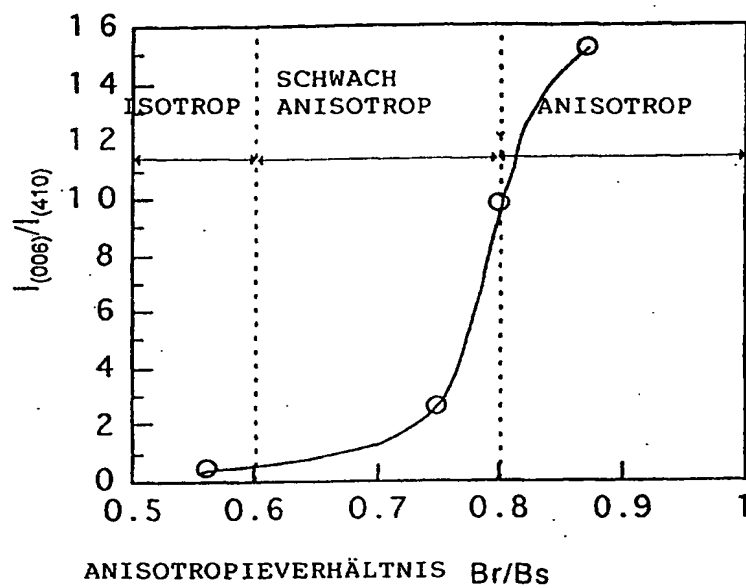


Fig.4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)